

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.03.03

01 OCT 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-152966

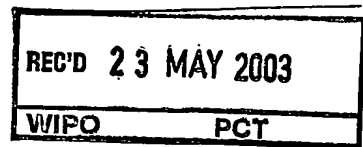
[ST.10/C]:

[JP2002-152966]

出 願 人

Applicant(s):

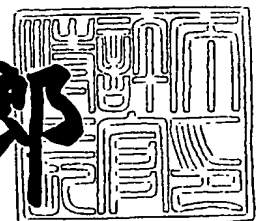
新日本製鐵株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033898

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P0298

【提出日】 平成14年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C30B 29/36
C30B 23/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 大谷 昇

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 勝野 正和

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 藤本 辰雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000006655

 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072349

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 八田 幹雄

 【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

 【識別番号】 100102912

 【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成13年度新エネルギー産業技術総合開発機構「超低損失電力素子技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶と4 H型炭化珪素単結晶
インゴット及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素単結晶からなる4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1] C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、3°以上60°以下傾いた面を単結晶育成面とする4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項2】 炭化珪素単結晶からなる4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1] C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、3°以上30°以下傾いた面を単結晶育成面とする4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項3】 炭化珪素単結晶からなる4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1] C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、6°以上30°以下傾いた面を単結晶育成面とする4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載の4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶を用いて、昇華再結晶法により前記種結晶上に4 H型炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する4 H型炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の製造方法により得られた4 H型炭化珪素単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が20 mm以上である4 H型炭化珪素単結晶インゴット。

【請求項6】 請求項4に記載の製造方法により得られた4 H型炭化珪素単結晶インゴットを加工、研磨してなる4 H型炭化珪素単結晶ウエハであって、かつ、ウエハ径が20 mm以上である4 H型炭化珪素単結晶ウエハ。

【請求項7】 前記請求項6に記載の4 H型炭化珪素単結晶ウエハにエピタ

キシタル成長してなる 4 H 型炭化珪素単結晶エピタキシタルウエハ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、4 H 型炭化珪素単結晶育成用種結晶と 4 H 型炭化珪素単結晶及びその製造方法に係わり、特に、電力デバイスや高周波デバイスなどの基板ウエハとなる良質で大型の単結晶インゴット及びその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

炭化珪素 (S i C) は、耐熱性及び機械的強度に優れ、放射線に強い等の物理的、化学的性質から、耐環境性半導体材料として注目されている。また近年、青色から紫外にかけての短波長光デバイス、高周波高耐圧電子デバイス等の基板ウエハとして S i C 単結晶ウエハの需要が高まっている。しかしながら、大面積を有する高品質の S i C 単結晶を、工業的規模で安定に供給し得る結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、S i C は、上述のような多くの利点及び可能性を有する半導体材料にもかかわらず、その実用化が阻まれていた。

【 0 0 0 3 】

従来、研究室程度の規模では、例えば昇華再結晶法 (レーリー法) で S i C 単結晶を成長させ、半導体素子の作製が可能なサイズの S i C 単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法及び形状を高精度に制御することは困難である。また、S i C が有する結晶多形及び不純物キャリア濃度の制御も容易ではない。

【 0 0 0 4 】

また、化学気相成長法 (C V D 法) を用いて珪素 (S i) 等の異種基板上にヘテロエピタキシタル成長させることにより立方晶の炭化珪素単結晶を成長させることも行われている。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約 2 0 % もあること等により多くの欠陥 ($\sim 1 0^7$ 個 / cm^2) を含む S i C 単結晶しか成長させることができず、高品質の S i C 単結晶を得ることは容易でない。これらの問題点を解決するために、S i C 単結晶 { 0 0 0 1 } ウ

エハを種結晶として用いて昇華再結晶を行う改良型のレーリー法が提案されている (Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth, Vol. 52 (1981) pp. 146-150)。

【0005】

この方法では、種結晶を用いているため結晶の核形成過程が制御でき、また不活性ガスにより雰囲気圧力を100Paから15kPa程度に制御することにより、結晶の成長速度等を再現性良くコントロールできる。

【0006】

改良レーリー法の原理を図1を用いて説明する。種結晶となるSiC単結晶と原料となるSiC結晶粉末は、坩堝（通常黒鉛）の中に収納され、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中（133Pa～13.3kPa）、2000～2400℃に加熱される。この際、原料粉末に比べ種結晶がやや低温になるように温度勾配が設定される。原料は、昇華後、濃度勾配（温度勾配により形成される）により種結晶方向へ拡散、輸送される。

【0007】

単結晶成長は、種結晶に到着した原料ガスが種結晶上で再結晶化することにより実現される。この際、結晶の抵抗率は、不活性ガスからなる雰囲気中に不純物ガスを添加する、あるいは、SiC原料粉末中に不純物元素あるいはその化合物を混合することにより、制御可能である。

【0008】

SiC単結晶中の置換型不純物として代表的なものに、窒素（n型）、ホウ素、アルミニウム（p型）がある。改良レーリー法を用いれば、SiC単結晶の結晶多形（6H型、4H型、15R型、等）及び形状、キャリア型及び濃度を制御しながら、SiC単結晶を成長させることができる。

【0009】

改良レーリー法で製造されるSiC単結晶の結晶多形（ポリタイプ）は、通常6H型と4H型であり、現在この二つのポリタイプのSiC単結晶ウエハが市販されている（不安定ポリタイプである15R型の大型SiC単結晶は得られてい

ない)。中でも、4H型のSiC単結晶ウエハは、高い電子移動度を有し、パワーデバイス用途に適していると言われている。

【0010】

SiC単結晶のポリタイプは、結晶成長に用いる{0001}面種結晶の面極性によってほぼ決定される。{0001}面には、極性の異なる(0001)Si面と(000-1)C面の2種類があり({0001}はこれら2つの面の総称である)、それぞれの面の最表面はSi原子層、C原子層で覆われている。

【0011】

6H型のSiC単結晶は、このどちらの極性面を成長面として用いた場合にも成長可能であるが、4H型のSiC単結晶は、(000-1)C面種結晶を用いた場合のみ成長可能である。従って、パワーデバイス用途に適した4H型のSiC単結晶を得るには、(000-1)C面種結晶上に成長する必要がある。

【0012】

現在、上記の改良レーリー法で作製したSiC単結晶から口径2インチ(50mm)から3インチ(75mm)の{0001}面SiC単結晶ウエハが切り出され、エピタキシャル薄膜成長、デバイス作製に供されている。しかしながら、これらのSiC単結晶ウエハには、成長方向に貫通する直径数 μm のピンホール欠陥(マイクロパイプ欠陥)が50~200個/ cm^2 程度含まれていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように、従来の技術で作られたSiC単結晶にはマイクロパイプ欠陥が50~200 cm^{-2} 程度含まれていた。P. G. Neudeck et al., IEEE Electron Device Letters, Vol. 15 (1994) pp. 63~65に記載されているように、これらの欠陥は素子を作製した際に、漏れ電流等を引き起こし、その低減はSiC単結晶のデバイス応用における最重要課題とされている。

【0014】

このマイクロパイプ欠陥は、{0001}面に垂直な面を種結晶として用いて、 $\langle 0001 \rangle$ 方向と垂直方向にSiC単結晶を成長させることにより、完全に

防止できることが、特開平5-262599号公報に開示されている。また、 $\langle 0001 \rangle$ 方向と垂直方向にSiC単結晶を成長させた場合には、成長結晶が種結晶のポリタイプ構造を完全に引き継ぐことも報告されている。

【0015】

$\{0001\}$ 面に垂直な面は、デバイス製造にとっても有用な面である。H. Yano et al., *Materials Science Forum*, Vol. 338~342 (2000) pp. 1105~1108に示されているように、例えば $\{0001\}$ 面に垂直な面である $(11-20)$ 面を用いたMOS（金属-酸化膜-半導体）型電界効果トランジスタは、 (0001) Si面上に作製したものと比べて、格段に高いチャネル移動度を示す。

【0016】

このように、 $\{0001\}$ 面に垂直な面に成長したSiC単結晶はマイクロパイプ欠陥を含まず、さらに、 $[11-20]$ 方向に成長したSiC単結晶インゴットを切断研磨して得られる $(11-20)$ ウエハは高性能のSiCデバイスを作製するのに適している。しかしながら、この方向にSiC単結晶を成長した場合、J. Takahashi et al., *Journal of Crystal Growth*, Vol. 181 (1997) pp. 229~240に記載されているように、結晶中に多量の (0001) 面積層欠陥が導入されてしまう。

【0017】

この結果、特開平5-262599号公報に開示されている方法を用いても、マイクロパイプ欠陥は抑制できるものの、今度はデバイスに悪影響を与える積層欠陥が多量に発生してしまっていた。

【0018】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、欠陥の少ない良質の4H型大口径SiC単結晶ウエハを、再現性良く製造し得る4H型SiC単結晶の製造方法を提供するものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1]C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、3°以上60°以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

【0020】

(2) また、本発明は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1]C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、3°以上30°以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

【0021】

(3) また、本発明は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から、[000-1]C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、6°以上30°以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

(4) また、本発明は、(1)～(3)の何れかに記載の4H型SiC単結晶育成用種結晶を用いて、昇華再結晶法により前記種結晶上に4H型SiC単結晶を成長させる工程を包含する4H型SiC単結晶の製造方法である。

(5) また、本発明は、(4)に記載の製造方法により得られた4H型SiC単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が20mm以上である4H型SiC単結晶インゴットである。

(6) また、本発明は、(4)に記載の製造方法により得られた4H型SiC単結晶インゴットを加工、研磨してなる4H型SiC単結晶ウエハであって、かつ、ウエハ径が20mm以上である4H型SiC単結晶ウエハである。

(7) また、本発明は、(6)に記載の4H型SiC単結晶ウエハにエピタキシャル成長してなる4H型SiC単結晶エピタキシャルウエハである。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

本発明は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の(11-20)面から[000-1]C軸を中心に[-1100]軸方向に-45°以上45°以下の範囲にある任意の一方向に、3°以上、60°以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

【 0 0 2 3 】

このようなSiC単結晶を用いることにより、マイクロパイプ欠陥、積層欠陥の発生を防止することができ、大型の4H-SiC単結晶インゴットを製造することが可能である。なお、本発明において、種結晶は六方晶SiC単結晶であり、面指数はミラー指数表示法に基いて記載される。参考として、図2に六方晶SiC単結晶の面指数を説明する概略図を示す。

【 0 0 2 4 】

{0001}面に垂直方向にSiC単結晶を成長した場合に積層欠陥が発生するメカニズムについては、J. Takahashi and N. Ohtani, Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 202 (1997) pp. 163~175に記載されている。改良レーリー法によるSiC単結晶の成長においては、原料から昇華したSiC分子が種結晶表面(成長が進行していった段階では、結晶成長表面)に吸着し、これが結晶に規則正しく取り込まれていくことによって結晶が成長する。

【 0 0 2 5 】

積層欠陥は、この吸着SiC分子が結晶に取り込まれる際に、正規の配位ではなく、誤った配位で取り込まれることによって誘起される。誤った配位で取り込まれたSiC分子は、結晶中に局所的な歪をもたらす、この歪が原因となって積層欠陥が発生する。ここで問題とされている積層欠陥は、結晶成長中においてのみ発生する結晶成長誘起欠陥であり、結晶成長後に成長結晶に機械的応力、電気的ストレス等が加えられることにより発生する結晶欠陥とは区別される。

【 0 0 2 6 】

本発明は、上記のメカニズムを解析した上でなされたものであり、種結晶とし

て、 $(11-20)$ 面から $[000-1]$ C 軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある任意の一方向に、 3° 以上、 60° 以下傾いた面を単結晶育成面とする 4H 型 SiC 単結晶を用いることにより、吸着分子が誤った配位で結晶中に取り込まれることを防止し、積層欠陥の発生を抑制したものである。なお、以下の説明において、単結晶育成面の傾き角度を「オフ角度」、該オフ角度が導入される方向を「オフ方向」と称する。

【0027】

図 3 を用いて、本発明の効果を説明する。オフ角度の導入されていない $(11-20)$ 面種結晶上に結晶を成長させた場合、結晶成長表面上で SiC 分子は吸着配位として複数の配位形態を取り得る（例えば、模式的に図 3 (a) の (1) と (2) の配位で示される）。

【0028】

複数の配位形態の内、結晶内部と全く同一の結合配位がエネルギー的には最も安定な配位であるが、SiC 単結晶の場合、配位間のエネルギー差が極めて小さいために、吸着 SiC 分子が正規の配位（最安定配位）とは異なった配位で結晶中に取り込まれてしまうことがしばしば起こる。このように誤った配位で取り込まれた SiC 分子が起点となって積層欠陥が SiC 単結晶中に発生する。

【0029】

一方、オフ角度を有する $(11-20)$ 面種結晶上に結晶を成長させる場合には、図 3 (b) に示すように、成長表面にはステップが形成されている。ステップ間隔（密度）はオフ角度の大きさに依存し、オフ角度が小さくなるほどステップ間隔は大きくなり、逆にオフ角度が大きくなるとステップ間隔は小さくなる。

【0030】

成長表面のステップ間隔が或る値以上小さくなると、原料より飛来する SiC 分子は全てステップで取り込まれるようになる。ステップに SiC 分子が吸着し、取り込まれる場合には、その配位は一義的に決定され、誤った配位で結晶中に取り込まれることはない。結果、積層欠陥発生が抑制される。なおオフ角度が小さい場合には、ステップ密度が低下し、その結果 SiC 分子がステップとステップの間に存在するテラス（図 3 (a) のオフ角度の導入されていない $(11-2$

0) 面に相当) 上でも結晶に取り込まれるようになるため、本発明の効果が期待できない。

【0031】

従来、結晶成長表面にオフ角度を付けることは、他の材料系でも行われてきた。しかしながら、今回、本発明者等は、数多くの実験及び考察の結果として、数ある条件の中から特に、 SiC 単結晶の $(11-20)$ 面においてオフ方向を、 $[000-1]$ C軸を中心に $[-1100]$ 方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある一方向とすることによって積層欠陥が効果的に抑制でき、さらに大型の4H型 SiC 単結晶が得られることを見出した。

【0032】

なお、ここで、 $[000-1]$ C方向とは、 $\langle 0001 \rangle$ 方向には $[0001]$ Siと $[000-1]$ Cとの2方向があり(すなわち $\langle 0001 \rangle$ はこれら2方向の総称)、その内の $[000-1]$ C方向のことである。 $(11-20)$ 面におけるオフ方向としては、 $[000-1]$ C軸方向以外にも、 $[-1100]$ 方向($[000-1]$ C方向の垂直方向)と $[0001]$ Si方向($[000-1]$ C方向の 180° 反対方向)の二つが結晶学的には考えられるが、 $[-1100]$ 方向にオフ角度を付けた場合には、本発明の効果は得られない。これは、 $[000-1]$ C方向にオフ角度を付けた場合と $[-1100]$ 方向にオフ角度を付けた場合とで、形成されるステップの構造等が異なり、 $[-1100]$ 方向にオフ角度を付けた場合には、ステップでの SiC 分子の吸着配位に任意性が残ってしまうためであると考えられる。

【0033】

また、 $[0001]$ Si方向にオフ角度を付けた場合には、積層欠陥の低減は達成されるが、大型の4H型 SiC 単結晶を得ることが困難になる。このことを図4を用いて説明する。図4(a)に示したように、 $(11-20)$ 面から $[0001]$ Si方向にオフ角度を付けた種結晶を用いた場合、種結晶のポリタイプを引き継ぐ方向($\langle 0001 \rangle$ 軸に垂直方向。図中では、 $[11-20]$ 方向)に成長した部分(図中(i)の部分)では、種結晶のポリタイプ(この場合4H型)を完全に引き継ぎ、成長結晶は4H型のポリタイプを呈する。

【 0 0 3 4 】

一方、種結晶からの引き継ぎによってポリタイプが決定されない部分（引き継ぐべき種結晶部が存在しない図中（i i）の部分）では、その成長方向に現れている $\{0001\}$ 面極性（図4（a）の場合は (0001) Si 面）によって成長ポリタイプが決定される。このように成長方向に対して $\{0001\}$ 面が傾いている場合にも、その面極性によって成長結晶の一部分のポリタイプが決定されることを、発明者らは数多くの実験から見出した。

【 0 0 3 5 】

先に述べたように、 (0001) Si 面上には4 H型のポリタイプ結晶は成長せず、図4（a）の場合には、成長条件を如何様に変化させようとも、（i i）の成長結晶部分のポリタイプは6 H型（または、15 R型ポリタイプの混在した6 H型）となる。因って $(11-20)$ 面からのオフ方向を $[0001]$ Si 方向とした場合には、積層欠陥は低減されるものの、4 H型単一ポリタイプの大型 Si C 単結晶を得ることはできない。

【 0 0 3 6 】

他方、本発明に記載の $(11-20)$ 面から $[000-1]$ C 方向にオフ角度を付けた種結晶を用いた場合には（図4（b））、種結晶からの引き継ぎによってポリタイプが決定されない部分（図中（i i）の部分）においても、 $(000-1)$ C 面上の成長となるため、成長条件を最適化すれば、（i i）の成長結晶部分においても4 H型の結晶を得ることが可能である。このようにして得られた Si C 単結晶は4 H型単一ポリタイプで大型であるという特徴を有する。

【 0 0 3 7 】

Si C 単結晶の $(11-20)$ 面におけるオフ方向とオフ角度の関係を図5に示す。本発明の効果を得るには、オフ方向が、 $[000-1]$ C 軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある必要がある。すなわち、図5に示す β が $-45^\circ \leq \beta \leq 45^\circ$ である必要がある。ここで、オフ方向が $[000-1]$ C 方向から -45° 未満または 45° 超の場合には、ステップの構造が $[-1100]$ 方向にオフ角度を付けた場合と類似の構造となり、ステップでの Si C 分子の吸着配位に任意性が残ってしまうため、本発明の効果が期待

できない。

【0038】

また、オフ角度（図5中、 α で示される）は、 3° 以上 60° 以下（ $3^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ ）、より好ましくは 3° 以上 30° 以下（ $3^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$ ）、さらに好ましくは 6° 以上 30° 以下（ $6^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$ ）である。オフ角度（ α ）が 3° 未満では、種結晶表面のステップ間隔が大きくなり過ぎ、テラス上でSiC分子が取り込まれるようになるため、積層欠陥が発生する。また、オフ角度が 60° 超になると、従来の $\langle 0001 \rangle$ 方向へのSiC単結晶成長と類似の成長様式となり、マイクロパイプ欠陥が発生してしまい、好ましくない。

【0039】

以上説明した、本発明の4H型SiC単結晶育成用種結晶の好ましい実施形態を以下に具体的に例示する。

【0040】

本発明の第1実施形態は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の $(11-20)$ 面から、 $[000-1]$ C軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある任意の一方向に、 3° 以上 60° 以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

【0041】

本発明の第2実施形態は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の $(11-20)$ 面から、 $[000-1]$ C軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある任意の一方向に、 3° 以上 30° 以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

【0042】

本発明の第3実施形態は、SiC単結晶からなる4H型SiC単結晶育成用種結晶であって、該単結晶の $(11-20)$ 面から、 $[000-1]$ C軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある任意の一方向に、 6° 以上 30° 以下傾いた面を単結晶育成面とする4H型SiC単結晶育成用種結晶である。

結晶である。

【0043】

これら第1～第3実施形態に係る4H型SiC単結晶育成用種結晶はいずれも、上述したように、吸着分子が誤った配位で結晶中に取り込まれることを防止することにより積層欠陥の発生を抑制し、大型の4H型SiC単結晶の作製を可能としたものである。

【0044】

次に、本発明の4H型SiC単結晶育成用種結晶の製造方法について説明する。

【0045】

本発明の4H型SiC単結晶育成用種結晶は、まず、 $[000-1]$ C方向に成長した4H型のSiC単結晶（マイクロパイプ欠陥を含むが積層欠陥は存在しない）から、 $(11-20)$ 面から、 $[000-1]$ C軸を中心に $[-1100]$ 軸方向に -45° 以上 45° 以下の範囲にある任意の一方向に、オフ角度が 3° 以上 60° 以下になるようにウエハを切り出し、鏡面研磨することによって製造することができる。なお切り出しの際、オフ角度の前記任意の方向からのずれは $\pm 1^\circ$ 以内であることが好ましい。

【0046】

また本発明は、上記で説明したような特徴を有する本発明の4H型SiC単結晶育成用種結晶を用いた、4H型SiC単結晶の製造方法である。当該製造方法は、昇華再結晶法により、前記種結晶上に4H型SiC単結晶を成長させる工程を包含することを特徴とするものであり、当該方法によって、マイクロパイプ欠陥、積層欠陥等の結晶欠陥が少ない良質の4H型SiC単結晶を再現性良く得ることができる。

【0047】

したがって、当該製造方法によれば、20mm以上の口径を有する4H型SiC単結晶インゴットを製造することができる。該4H型SiC単結晶インゴットは、20mm以上という大口径を有しながら、デバイスに悪影響を及ぼすマイクロパイプ欠陥が皆無で、且つ積層欠陥が極めて少ないという利点を有する。

【 0 0 4 8 】

以下、本発明の種結晶を用いた 4 H 型 S i C 単結晶インゴットの製造方法について具体的に説明する。

【 0 0 4 9 】

まず本発明で用いられる製造装置について説明する。図 6 は、本発明で用いる製造装置であり、種結晶を用いた改良型レーリー法によって S i C 単結晶を成長させる装置の一例である。

【 0 0 5 0 】

まず、この単結晶成長装置について簡単に説明する。結晶成長は、種結晶として用いた S i C 単結晶 1 の上に原料である S i C 粉末 2 を昇華再結晶化させることにより行われる。種結晶の S i C 単結晶 1 は、黒鉛製坩堝 3 の蓋 4 の内面に取り付けられる。原料の S i C 粉末 2 は、黒鉛製坩堝 3 の内部に充填されている。

【 0 0 5 1 】

このような黒鉛製坩堝 3 は、二重石英管 5 の内部に、黒鉛の支持棒 6 により設置される。黒鉛製坩堝 3 の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト 7 が設置されている。二重石英管 5 は、真空排気装置 1 1 により高真空排気 (10^{-3} Pa 以下) することができ、かつ内部雰囲気を A r ガスにより圧力制御することができる。

【 0 0 5 2 】

A r ガスによる圧力制御は、A r ガス配管 9 および A r ガス用マスフローコントローラ 1 0 によりなされる。また、二重石英管 5 の外周には、ワークコイル 8 が設置されており、高周波電流を流すことにより黒鉛製坩堝 3 を加熱し、原料及び種結晶を所望の温度に加熱することができる。坩堝温度の計測は、坩堝上部及び下部を覆うフェルトの中央部に直径 2 ~ 4 mm の光路を設け坩堝上部及び下部からの光を取りだし、二色温度計を用いて行う。坩堝下部の温度を原料温度、坩堝上部の温度を種温度とする。

【 0 0 5 3 】

このような結晶成長装置を用いて、本発明に係る 4 H 型 S i C 単結晶を製造する。まず、本発明の 4 H 型 S i C 単結晶育成用種結晶 1 を黒鉛製坩堝 3 の蓋 4 の

内面に取り付ける。黒鉛製坩堝 3 の内部には、原料 2 を充填する。次いで、原料を充填した黒鉛製坩堝 3 を、種結晶を取り付けた蓋 4 で閉じ、黒鉛製フェルト 7 で被覆した後、黒鉛製支持棒 6 の上に乗せ、二重石英管 5 の内部に設置する。

【 0 0 5 4 】

そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイル 8 に電流を流し、原料温度を所定温度（通常 2 0 0 0 ℃ 程度）に上げる。その後、雰囲気ガスとして Ar ガスを流入させ、石英管内圧力を所定圧力（通常約 8 0 k P a ）に保ちながら、原料温度を目標温度（通常 2 4 0 0 ℃ 程度）まで上昇させる。所定の成長圧力（通常 1 . 3 k P a 程度）に時間をかけて減圧し、その後、口径が 2 0 m m 以上になるように所定時間単結晶成長を続け、本発明に係る 4 H 型 S i C 単結晶を得ることができる。

【 0 0 5 5 】

また一方で、本発明は、上記 4 H 型 S i C 単結晶の製造方法によって製造された 4 H 型 S i C インゴットを加工、研磨してなる、口径 2 0 m m 以上の 4 H 型 S i C 単結晶ウエハである。本発明の 4 H 型 S i C 単結晶ウエハは、まず、上記で得られた 4 H 型 S i C 単結晶インゴットを切り出し、従来汎用の手段によって研磨することによって製造される。このようにして製造されるウエハを用いることによって、光学的特性の優れた青色発光素子、電気的特性の優れた電子デバイスを製作することができる。

【 0 0 5 6 】

また一方で、本発明は、上記 4 H 型 S i C 単結晶ウエハにエピタキシャル成長してなる 4 H 型 S i C 単結晶エピタキシャルウエハである。該エピタキシャルウエハは、上記で得られた 4 H 型 S i C 単結晶ウエハを基板として用いて、4 H 型 S i C のエピタキシャル成長を行うことによって製造される。

【 0 0 5 7 】

4 H 型 S i C のエピタキシャル成長条件は、特には限定されず適宜好ましい条件を選択することが好ましいが、具体的には、成長温度 1 5 0 0 ℃、シラン（ SiH_4 ）、プロパン（ C_3H_8 ）、水素（ H_2 ）の流量が、それぞれ 1 . 0 ~ 1 0 . 0 $\times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{sec}$ 、0 . 6 ~ 6 . 0 $\times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{sec}$ 、1 . 0 ~ 1 0 .

$0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{sec}$ である条件が挙げられ、本発明において好ましく用いることができる。

【0058】

成長圧力は、他の成長条件に応じて適宜選択されることが好ましく、一般的には大気圧である。成長時間は所望の成長膜厚が得られる程度行えばよく特に限定されないが、例えば1～20時間で、1～20 μm の膜厚が得られる。このようにして製造されるエピタキシャルウエハは、ウエハ全面に渡って非常に平坦で、マイクロパイプ欠陥、積層欠陥に起因する表面欠陥の非常に少ない良好な表面モフォロジーを有する。

【0059】

【実施例】

(実施例)

上記発明の実施の形態において、図6を参照して説明した結晶成長装置を用いて、SiC単結晶を製造した。まず、 $[000-1]$ C方向に成長した4H型のSiC単結晶（マイクロパイプ欠陥を含むが積層欠陥は存在しない）から、 $(11-20)$ 面から $[000-1]$ C方向（ $[000-1]$ C方向からのずれは $\pm 1^\circ$ 以内）に 10° オフしたウエハを切り出し、鏡面研磨した後、種結晶とした（口径は、一番小さいところで20mmであった）。

【0060】

この後、種結晶1を黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付けた。黒鉛製坩堝3の内部には、原料2を充填した。次いで、原料を充填した黒鉛製坩堝3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製フェルト7で被覆した後、黒鉛製支持棒6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。

【0061】

そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し、原料温度を 2000°C まで上げた。その後、雰囲気ガスとしてArガスを流入させ、石英管内圧力を約80kPaに保ちながら、原料温度を目標温度である 2400°C まで上昇させた。成長圧力である1.3kPaには約30分かけて減圧し、その後約20時間成長を続けた。この際の坩堝内の温度勾配は $15^\circ\text{C}/\text{cm}$ で、成長

速度は約0.8mm/時であった。得られた結晶の口径は22mmで、高さは16mm程度であった。

【0062】

こうして得られたSiC単結晶をX線回折及びラマン散乱により分析したところ、4H型単一ポリタイプのSiC単結晶が成長したことを確認できた。また、マイクロパイプ欠陥と積層欠陥を評価する目的で、成長した単結晶インゴットから(0001)面ウエハと(-1100)面ウエハを切り出し、研磨した(これら2つのウエハは、単結晶インゴットを成長方向に平行に切断することによって得られる)。

【0063】

その後、約530℃の溶融KOHでウエハ表面をエッチングし、顕微鏡により、(0001)ウエハにおいてはマイクロパイプ欠陥に対応する大型の六角形エッチピットの数、(-1100)面ウエハにおいては積層欠陥に対応する線状のエッチピットの数調べたところ、マイクロパイプ欠陥は全く存在せず、また積層欠陥は平均で4個/cmであることがわかった。

【0064】

次に、同様にして製造した4H型のSiC単結晶インゴットから、今度は(11-20)面ウエハを切り出し(成長方向と垂直に切断。口径は22mm)、厚さ300μmまで研磨し、SiC単結晶(1120)面鏡面ウエハを作製した。

【0065】

さらに、このSiC単結晶鏡面ウエハを基板として用いて、SiCのエピタキシャル成長を行った。SiCエピタキシャル薄膜の成長条件は、成長温度1500℃、シラン(SiH₄)、プロパン(C₃H₈)、水素(H₂)の流量が、それぞれ $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{sec}$ であった。成長圧力は大気圧とした。成長時間は4時間で、膜厚としては約5μm成長した。

【0066】

エピタキシャル薄膜成長後、ノマルスキー光学顕微鏡により、得られたエピタキシャル薄膜の表面モフォロジーを観察したところ、ウエハ全面に渡って非常に

平坦で、マイクロパイプ欠陥、積層欠陥に起因する表面欠陥の非常に少ない良好な表面モフォロジーを有するSiCエピタキシャル薄膜が成長されているのが分かった。

【0067】

また、このエピタキシャルウエハを(−1100)面でへき開し、へき開面を溶融KOHでエッチングし、エピタキシャル薄膜中の積層欠陥密度を調べたところ、基板ウエハと同様に平均で4個/cmであった。

【0068】

(比較例1)

比較例の一つとして、オフ角度を有しない(11−20)面種結晶上へのSiC単結晶成長について述べる。種結晶として、[000−1]C方向に成長した4H型のSiC単結晶(マイクロパイプ欠陥を含むが積層欠陥は存在しない)から、(11−20)面ウエハ((11−20)面からのずれは±0.5°以内)を切り出し、鏡面研磨した後、種結晶とした(口径は、一番小さいところで20mmであった)。

【0069】

次に、種結晶1を黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付け、黒鉛製坩堝3の内部に、原料粉末2を充填した。原料を充填した黒鉛製坩堝3を、蓋4で閉じ、黒鉛製フェルト7で被覆した後、黒鉛製支持棒6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。

【0070】

そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し、原料温度を2000℃まで上げた。その後、雰囲気ガスとして高純度Arガスを流入させ、石英管内圧力を約80kPaに保ちながら、原料温度を目標温度である2400℃まで上昇させた。成長圧力である1.3kPaには約30分かけて減圧し、その後約20時間成長を続けた。この際の坩堝内の温度勾配は摂氏15℃/cmで、成長速度は約0.8mm/時であった。得られた結晶の口径は22mmで、高さは16mm程度であった。

【0071】

こうして得られた SiC 単結晶を X 線回折及びラマン散乱により分析したところ、4 H 型の SiC 単結晶が成長したことを確認できた。また、マイクロパイプ欠陥と積層欠陥を評価する目的で、成長した単結晶インゴットから (0 0 0 1) 面ウエハと (-1 1 0 0) 面ウエハを切り出し、研磨した。

【0 0 7 2】

その後、約 5 3 0 °C の熔融 KOH でウエハ表面をエッチングし、顕微鏡により、(0 0 0 1) 面ウエハにおいてはマイクロパイプ欠陥に対応する大型の六角形エッチピットの数、(-1 1 0 0) 面ウエハにおいては積層欠陥に対応する線状のエッチピットの数調べたところ、マイクロパイプ欠陥は全く存在しなかったものの、積層欠陥密度は平均で 1 7 0 個 / c m と大きかった。

【0 0 7 3】

次に、同様に製造した 4 H 型の SiC 単結晶インゴットから、今度は (1 1 - 2 0) 面ウエハを切り出し (口径 2 2 m m)、厚さ 3 0 0 μ m まで研磨し、SiC 単結晶 (1 1 2 0) 面鏡面ウエハを作製した。さらに、この SiC 単結晶鏡面ウエハを基板として用いて、SiC のエピタキシャル成長を行った。SiC エピタキシャル薄膜の成長条件は、成長温度 1 5 0 0 °C、シラン (SiH₄)、プロパン (C₃H₈)、水素 (H₂) の流量が、それぞれ $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{sec}$ 、 $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{sec}$ 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{sec}$ であった。成長圧力は大気圧とした。成長時間は 4 時間で、膜厚としては約 5 μ m 成長した。

【0 0 7 4】

エピタキシャル薄膜成長後、ノマルスキー光学顕微鏡により、得られたエピタキシャル薄膜の表面モフォロジーを観察したところ、積層欠陥に起因すると思われる表面欠陥がウエハ表面に観測された。

【0 0 7 5】

また、このエピタキシャルウエハを (-1 1 0 0) 面でへき開し、へき開面を熔融 KOH でエッチングし、エピタキシャル薄膜中の積層欠陥密度を調べたところ、基板ウエハと同様に平均で 1 7 0 個 / c m であった。

【0 0 7 6】

(比較例 2)

別の比較例として、 $[0001]$ Si 方向にオフした $(11-20)$ 面種結晶上への SiC 単結晶成長について述べる。種結晶として、 $[000-1]$ C 方向に成長した 4H 型の SiC 単結晶（マイクロパイプ欠陥を含むが積層欠陥は存在しない）から、 $(11-20)$ 面から $[0001]$ Si 方向（ $[0001]$ Si 方向からのずれは $\pm 1^\circ$ 以内）に 10° オフしたウエハを切り出し、鏡面研磨した後、種結晶とした（口径は、一番小さいところで 20 mm であった）。

【0077】

次に、種結晶 1 を黒鉛製坩堝 3 の蓋 4 の内面に取り付け、黒鉛製坩堝 3 の内部に、原料粉末 2 を充填した。原料を充填した黒鉛製坩堝 3 を、蓋 4 で閉じ、黒鉛製フェルト 7 で被覆した後、黒鉛製支持棒 6 の上に乗せ、二重石英管 5 の内部に設置した。

【0078】

そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し、原料温度を 2000°C まで上げた。その後、雰囲気ガスとして高純度 Ar ガスを流入させ、石英管内圧力を約 80 kPa に保ちながら、原料温度を目標温度である 2400°C まで上昇させた。成長圧力である 1.3 kPa には約 30 分かけて減圧し、その後約 20 時間成長を続けた。この際の坩堝内の温度勾配は $15^\circ\text{C}/\text{cm}$ で、成長速度は約 $0.75\text{ mm}/\text{時}$ であった。得られた結晶の口径は 22 mm で、高さは 15 mm 程度であった。

【0079】

こうして得られた SiC 単結晶を X 線回折及びラマン散乱により分析したところ、種結晶のポリタイプを引き継いで成長した部分では 4H 型、種結晶のポリタイプを引き継がないで成長した部分では 6H 型の SiC 単結晶（ポリタイプの混在した SiC 単結晶）が成長したことを確認した。

【0080】

また、マイクロパイプ欠陥と積層欠陥を評価する目的で、成長した単結晶インゴットから (0001) 面ウエハと (-1100) 面ウエハを切り出し、研磨した。その後、約 530°C の熔融 KOH でウエハ表面をエッチングし、顕微鏡により、 (0001) ウエハにおいてはマイクロパイプ欠陥に対応する大型の六角形

エッチピットの数、 (-1100) 面ウエハにおいては積層欠陥に対応する線状のエッチピットの数調べたところ、マイクロパイプ欠陥は全く存在しなかったものの、4H型と6H型のポリタイプの境界で線状のエッチピットが多数発生しているのが分かった。

【0081】

次に、同様にして製造した4H型と6H型のポリタイプが混在したSiC単結晶インゴットから、今度は $(11-20)$ 面ウエハを切り出し(口径22mm)、厚さ300 μm まで研磨しSiC単結晶 (1120) 面鏡面ウエハを作製した。

【0082】

さらに、このSiC単結晶鏡面ウエハを基板として用いて、SiCのエピタキシャル成長を行った。SiCエピタキシャル薄膜の成長条件は、成長温度1500 $^{\circ}\text{C}$ 、シラン(SiH_4)、プロパン(C_3H_8)、水素(H_2)の流量が、それぞれ $5.0 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{sec}$ 、 $3.3 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{sec}$ 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{sec}$ であった。成長圧力は大気圧とした。成長時間は4時間で、膜厚としては約5 μm 成長した。

【0083】

エピタキシャル薄膜成長後、まずラマン散乱によりポリタイプを分析したところ、基板の4H型の部分上には4H型のエピタキシャル層が形成され、また6H型の部分上には6H型のエピタキシャル層が形成されているのが分かった。さらに、ノマルスキー光学顕微鏡により、得られたエピタキシャル薄膜の表面モフォロジーを観察したところ、4H型と6H型のポリタイプの境界に多数の表面欠陥が観測された。

【0084】

また、このエピタキシャルウエハを (-1100) 面でへき開し、へき開面を溶融KOHエッチングで調べたところ、基板ウエハと同様にエピタキシャル薄膜中の4H型と6H型のポリタイプ境界に多数の欠陥が観測された。

【0085】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、種結晶を用いた改良型レーリー法により、マイクロパイプ欠陥、積層欠陥等の結晶欠陥が少ない4 H型単一ポリタイプの大型SiC単結晶を再現性良く成長させることができる。このような4 H型SiC単結晶ウエハを用いれば、光学的特性の優れた青色発光素子、電気的特性の優れた電子デバイスを製作することができる。また、この発明により作製した4 H型のSiC単結晶ウエハを用いれば、従来に比べ格段に低損失な電力デバイスが作製可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 改良レーリー法の原理を説明する図である。

【図2】 六方晶SiC単結晶の面指数を説明する図である。

【図3】 本発明の効果を説明する図である。

【図4】 本発明の種結晶のオフ方向（ $[000-1]$ C方向と $[0001]$ Si方向）と成長ポリタイプとの関係を説明する図である。

【図5】 本発明の種結晶のオフ方向とオフ角度の関係を説明する図である。

【図6】 本発明の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を示す構成図である。

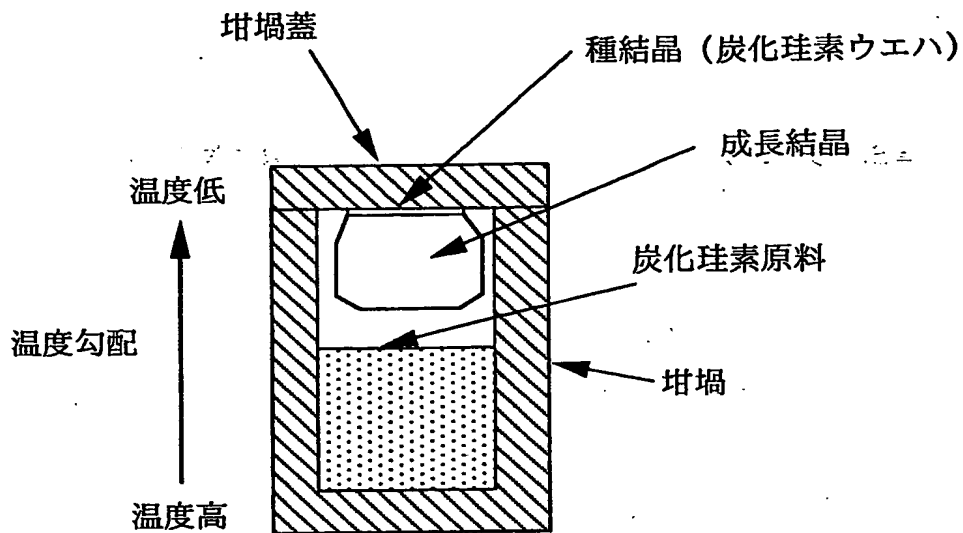
【符号の説明】

- 1 種結晶（SiC単結晶）
- 2 SiC粉末原料
- 3 黒鉛製坩堝
- 4 黒鉛製坩堝蓋
- 5 二重石英管
- 6 支持棒
- 7 黒鉛製フェルト
- 8 ワークコイル
- 9 Arガス配管
- 10 Arガス用マスフローコントローラ
- 11 真空排気装置

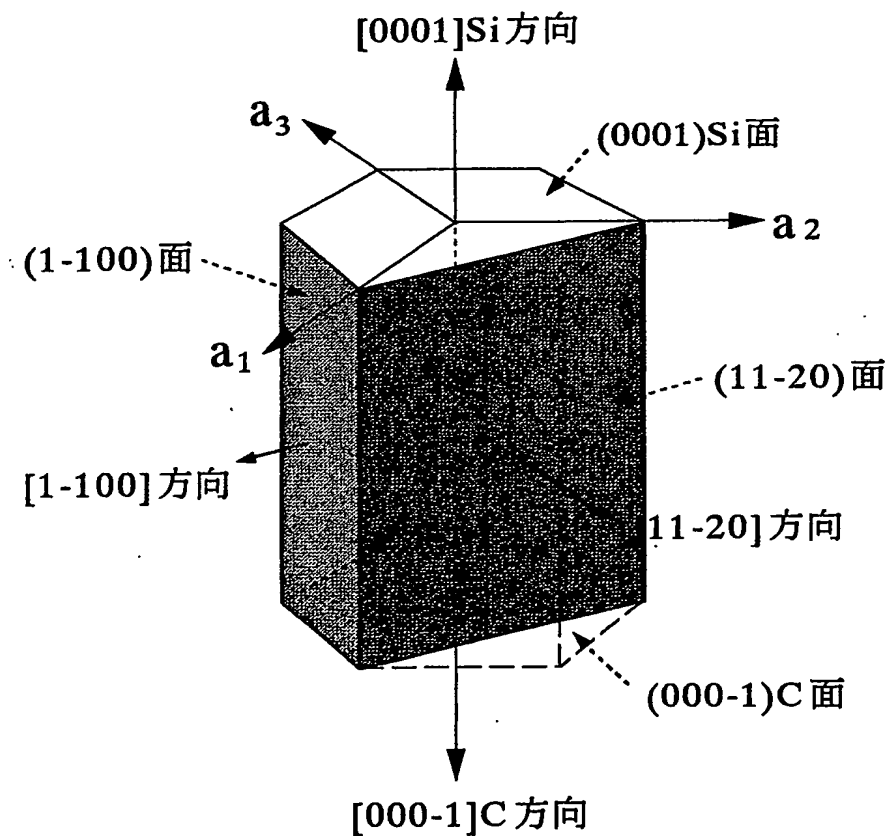
【書類名】

図面

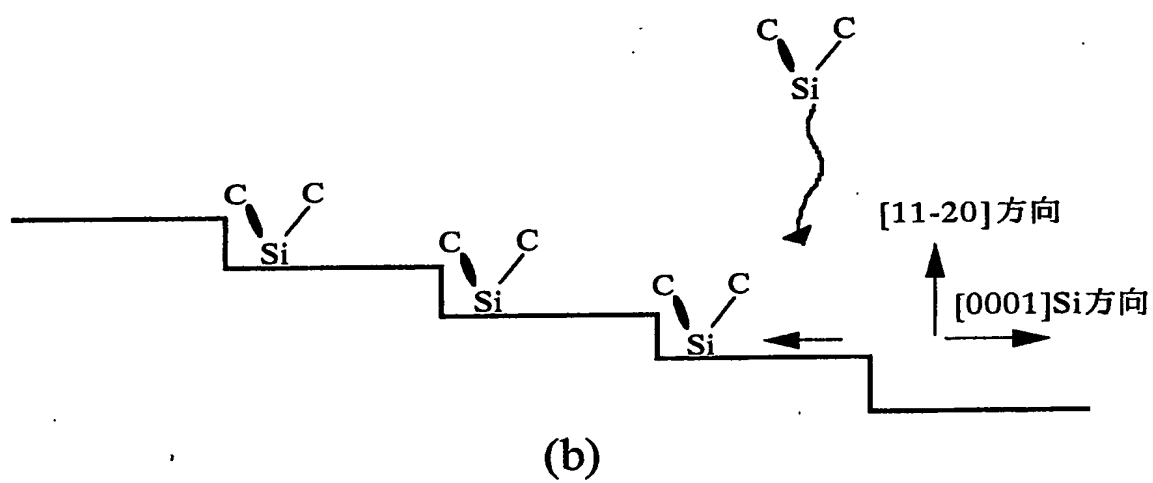
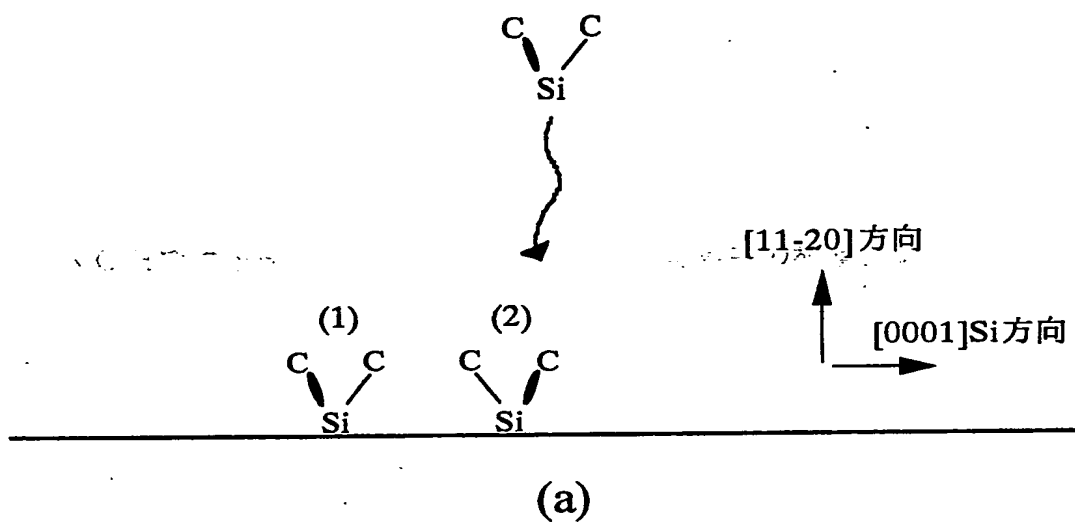
【図 1】



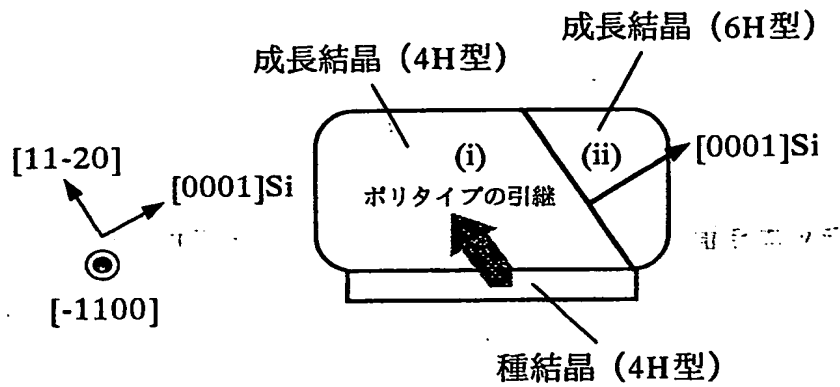
【図 2】



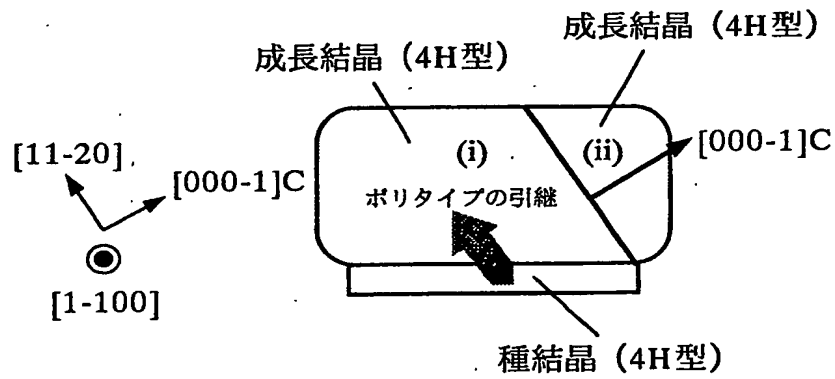
【図 3】



【図 4】

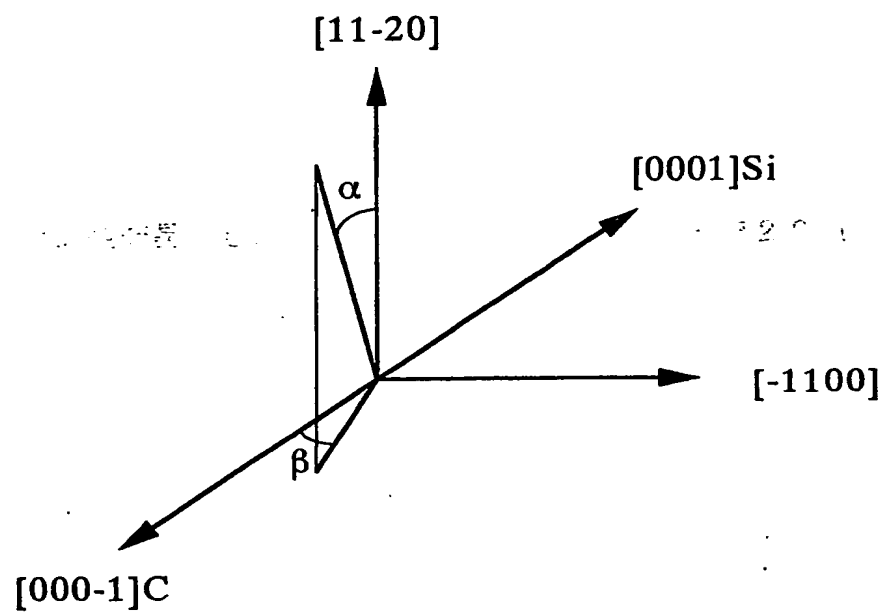


(a)

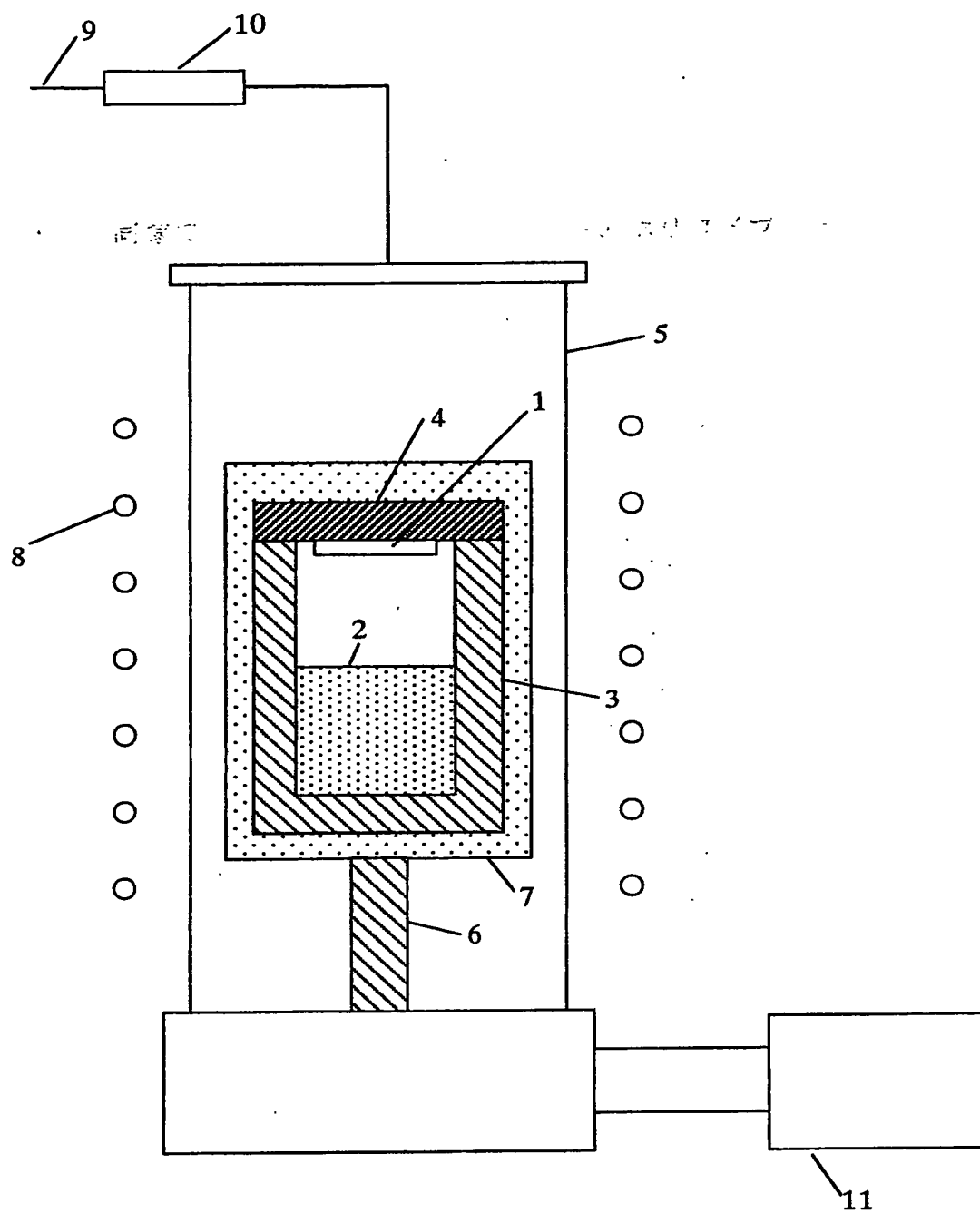


(b)

【図 5】



【図 6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 低欠陥大口径の4 H型炭化珪素単結晶ウエハを取り出せる4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶を提供する。

【解決手段】 (1 1 - 2 0) 面から [0 0 0 - 1] C軸を中心に [- 1 1 0 0] 軸方向に - 4 5 度以上4 5 度以下の範囲にある任意の一方向に、3° 以上、6 0° 以下傾いた面を単結晶育成面とする4 H型炭化珪素単結晶育成用種結晶である。このような単結晶育成用種結晶を用いることにより高品質で大口径の4 H型炭化珪素単結晶インゴットを得ることができる。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名

新日本製鐵株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.